

Degradación y conservación de vidrieras medievales

María Ángeles Villegas, investigadora científica del Instituto de Historia, CCHS-CSIC 31/05/2011

Las vidrieras medievales se destacan del patrimonio de vidrio por su valor histórico, artístico y cultural. En general han sufrido un deterioro progresivo debido a la acción atmosférica que se ha agravado por la contaminación ambiental creciente del último siglo. La degradación irreversible que sufren dichas vidrieras exige que se tomen medidas de actuación con el fin de evitar el avance de su corrosión. Para ello es imprescindible conocer los daños producidos, sus causas, los procedimientos de limpieza, de restauración y los sistemas de protección y conservación preventiva. La degradación de las vidrieras se manifiesta en diversos tipos de daños, la mayoría de ellos de carácter irreversible. Los más evidentes son la corrosión química, el debilitamiento mecánico, la alteración de los colores y la disminución de la transparencia

Antes de establecer los criterios de intervención y conservación es necesario determinar las patologías de la vidriera según los siguientes puntos:

- Observación de las alteraciones de los vidrios
- Análisis de la composición de los vidrios y de sus alteraciones
- Caracterización e identificación de los defectos
- Determinación de sus causas
- Elección de los tratamientos de limpieza y restauración
- Procedimientos de protección
- Conservación y control periódico

La observación de los daños y patologías de los materiales de la vidriera permitirán realizar una evaluación previa. Para ello se utilizan varias técnicas de caracterización que serán no destructivas o microdestructivas, en la medida de lo posible. El estado de conservación se inspecciona en primer lugar mediante observación con una lupa binocular y después con un microscopio óptico ordinario (MO). En caso necesario se usa un microscopio electrónico de barrido (MEB) con el que se pueden estudiar los defectos superficiales (grietas, picaduras, cráteres, manchas), y los depósitos formados como consecuencia de la meteorización y/o de la degradación química. Esta observación debe acompañarse de un análisis químico del interior del vidrio y de su superficie donde se han iniciado los procesos de corrosión. De este modo es posible establecer las diferencias composicionales entre el interior y la superficie del vidrio, y evaluar el grado de alteración sufrido. La profundidad del ataque y la extracción selectiva de determinados componentes del vidrio puede estudiarse por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), técnica que suele ir acoplada a un MEB, o bien por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).



Cara externa de una vidriera medieval de la Catedral de León.

Causas del deterioro

Las causas que producen la alteración y degradación de los vidrios pueden ser propias del material (intrínsecas) o ajenas a él (extrínsecas).

Causas intrínsecas

"Estas son las más importantes porque constituyen la principal fuente de los mecanismos de degradación de los vidrios y, además, los factores ambientales adversos los aceleran. La causa intrínseca más decisiva es la propia composición química del vidrio. Aunque los vidrios convencionales modernos, e incluso los vidrios de otros periodos históricos diferentes a la Edad Media, son químicamente muy resistentes, los vidrios medievales tenían composiciones químicas diversas, incluso siendo de la misma época, y poco resistentes a la meteorización. Esto explica que los vidrios de un mismo panel de una vidriera medieval presenten estados de conservación muy diferentes. La antigüedad de una vidriera no siempre es indicativa de su estado de conservación ni del ataque que ha sufrido. De hecho, muchas vidrieras del siglo XII se encuentran en mejor estado que otras de siglos posteriores, ya que la composición química de sus vidrios es diferente y más resistente a los agentes atmosféricos. Por la misma razón las vidrieras posteriores a la Edad Media no se hallan mejor conservadas porque sean cronológicamente posteriores, sino porque se realizaron con vidrios químicamente más estables. Definitivamente la composición química de los vidrios es mucho más determinante de su estabilidad que el tiempo de exposición a la atmósfera o a los contaminantes. De ahí que la determinación analítica de la composición química de los vidrios sea esencial para evaluar los

procedimientos de restauración y conservación de las vidrieras. El conocimiento de la composición química informa de los siguientes aspectos:

- Tipo de vidrio
- Época y lugar de fabricación
- Mecanismo e intensidad del ataque químico
- Naturaleza de los depósitos formados
- Tratamientos de limpieza y de protección a emplear
- Eventual reproducción de piezas para reposición



Detalle de la cara externa meteorizada de una vidriera de la Catedral de León.

Los componentes mayoritarios de los vidrios medievales son el óxido de silicio SiO_2 , óxido de calcio CaO y óxido de potasio K_2O , es decir son vidrios de silicato potásico cálcico. Otros componentes de estos vidrios son el óxido de fósforo P_2O_5 y el óxido de plomo PbO . En los vidrios medievales el contenido de óxido de sodio Na_2O es muy bajo (0-1% en peso). Se ha demostrado que sólo cuando la suma de los porcentajes de los óxidos formadores del vidrio (óxidos de silicio, aluminio y fósforo) es mayor de 60% en peso, los vidrios se han conservado correctamente. Por debajo de este valor los vidrios son atacados por los agentes atmosféricos y la contaminación ambiental, y en su superficie aparecen picaduras, cráteres, costras de corrosión, depósitos, etc. Por otro lado, el porcentaje y la naturaleza de los óxidos alcalinos del vidrio son muy importantes, pues por encima de un 20% en peso dan lugar a vidrios no estables; y, en cuanto al tipo de óxido alcalino, los vidrios potásicos (como los medievales) son mucho menos resistentes que los vidrios sódicos (por ejemplo, los vidrios romanos o los modernos).



Costras de corrosión en un panel de una vidriera de la Catedral de León.

Causas extrínsecas

Estas causas actúan en los puntos más vulnerables del vidrio y aceleran su ataque. Pueden ser causas químicas, físicas y biológicas.

Causas químicas

La degradación química del vidrio es la consecuencia de la progresiva meteorización, sobre todo en la cara externa de las vidrieras, durante un tiempo muy prolongado y agravado en el último siglo, debido al aumento de la contaminación atmosférica. La corrosión del vidrio comienza en su superficie, preferentemente en zonas con microfisuras o con lesiones mecánicas debidas a defectos o tensiones, por contacto con la humedad ambiental, incluso en un medio de pH neutro. Dicha superficie absorbe agua y queda hidratada formando una capa de gel de sílice en la que se disuelven los gases contaminantes del aire. Estos gases (CO_2 , SO_x , NO_x , etc.), en combinación con la humedad ambiental, acidifican el medio próximo al vidrio de modo que los iones H^+ de dichos ácidos penetran en el vidrio a costa de la extracción de los iones alcalinos de la red vítrea (proceso de intercambio iónico, ataque en medio ácido). Como consecuencia de este proceso la superficie del vidrio queda desalcalinizada y el medio próximo al vidrio se enriquece en sustancias alcalinas que van neutralizando primero y aumentando el pH después hasta valores básicos. A pH elevado el ataque es muy peligroso, ya que se destruyen las uniones Si-O-Si que son las que forman la red vítrea (ataque en medio básico o alcalino). Este mecanismo de ataque explica por qué los vidrios medievales de silicato potásico cálcico se han atacado más que los vidrios de silicato sódico cálcico de otras épocas. La razón reside en que los iones potasio K^+ se extraen mucho más fácilmente que los iones sodio Na^+ y aceleran la destrucción de la red vítrea.



Vidriera de la Cartuja de Miraflores (Burgos).

El primer producto de la corrosión de los vidrios son los hidróxidos alcalinos que posteriormente se transforman en carbonatos, debido al CO_2 ambiental, y por último se forman sulfatos por interacción con los óxidos de azufre procedentes de la contaminación. Los depósitos de sales solubles se eliminan con la lluvia, mientras que los productos insolubles permanecen formando depósitos cristalinos. La corrosión del vidrio se manifiesta por la aparición de picaduras aisladas que crecen y se transforman en cráteres cada vez más profundos, numerosos e interconectados. En dichos cráteres se depositan productos de la corrosión que terminan por formar una capa más o menos uniforme o costra de corrosión porosa que no impide que la degradación continúe en profundidad. Las consecuencias son una disminución del espesor original del vidrio, la pérdida de su transparencia y el enmascaramiento de los colores. Los compuestos más comunes que se forman en las costras de corrosión son la sílice hidratada (gel de sílice), sulfatos de calcio (yeso, singenita) y carbonato de calcio. El carbonato de calcio también puede proceder de las masillas utilizadas para el sellado entre los fragmentos de vidrio y la red de emplomado, y en un proceso ulterior puede dar lugar a oxalato de calcio por reacción con el ácido oxálico generado por algunos microorganismos. Además de estos productos de corrosión del propio vidrio, se pueden encontrar otros compuestos procedentes de la oxidación de las barras de sujeción, los bastidores y la red de emplomado, que son arrastrados por la lluvia y depositados e integrados en las costras de corrosión.

Entre la capa de corrosión y el vidrio subyacente no existe un límite bien definido, sino que ambos están unidos por una intercara continua de vidrio atacado desigualmente. Por eso cuando se lleva a cabo una limpieza hay que proceder cuidadosamente y evitar siempre la

eliminación completa de la primera capa de gel de sílice que, en realidad, protege al vidrio de un ataque posterior.

La cara interior de las vidrieras suele presentar un estado de conservación más aceptable que la exterior, ya que ha estado protegida de los agentes contaminantes. Sin embargo, no se halla exenta de alteraciones debidas, en este caso, a las condensaciones favorecidas por las concentraciones humanas, las diferencias de temperatura entre el interior y el exterior, etc. Las aparentemente inofensivas gotitas de condensación permanecen largos periodos de tiempo depositadas en la superficie del vidrio donde terminan por producir la extracción de los iones alcalinos, con lo que el ataque químico se desencadena según se ha indicado anteriormente. Los elementos más delicados de las vidrieras son sus capas pictóricas y decoraciones a base de grisallas (pinturas vitrificables). Las grisallas se aplican generalmente por la cara interna de las vidrieras y su composición química es muy distinta de la de los vidrios medievales. Suelen estar constituidas por mezclas de óxidos y sales fácilmente vitrificables que contienen colorantes de tonos oscuros. Se aplicaban en la superficie del vidrio en forma de suspensiones y se horneaban a 500-600 °C. Los fundentes habituales de las grisallas son óxidos de plomo y de hierro, de mayor resistencia química que los fundentes alcalinos de los vidrios base, por eso la estabilidad de las grisallas es frecuentemente mayor que la de los vidrios subyacentes a los que, en definitiva, protegen de la corrosión.



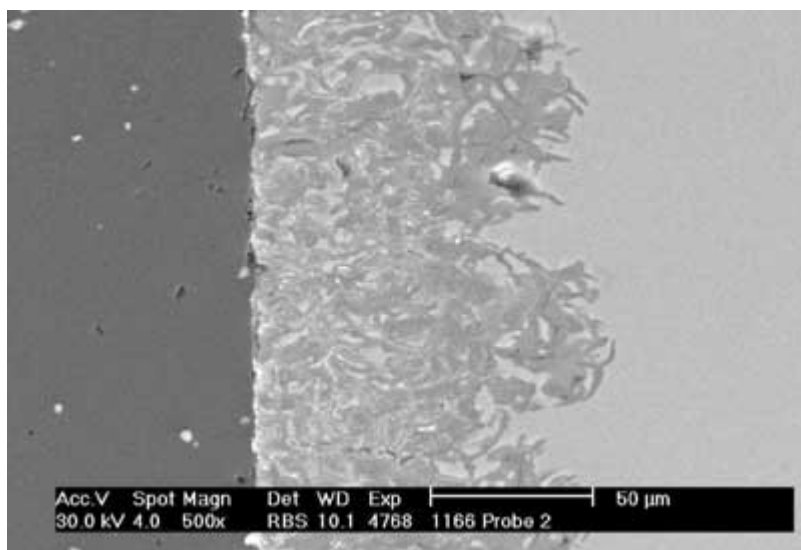
Cara externa con picaduras de un fragmento de vidrio de la Cartuja de Miraflores (Burgos).

Causas físicas

Las principales causas físicas que afectan la conservación de las vidrieras medievales son los daños mecánicos y las causas ópticas. El vidrio como material frágil se fractura fácilmente por impactos, actos vandálicos, vibraciones, presión del viento, tensiones de los elementos metálicos de sujeción y tensiones internas. La resistencia mecánica del vidrio se reduce por la existencia de pequeñas fisuras y por la interacción con la atmósfera. Las

microfisuras se originan en la superficie por pequeñas lesiones debidas a la abrasión, a tensiones térmicas locales, diferencias de contracción en zonas con pequeñas diferencias de composición, etc. Se pueden observar al microscopio electrónico y actúan en la superficie del vidrio como centros multiplicadores de la tensión. Cualquier esfuerzo mecánico se concentra en el vértice de la grieta donde se inicia y propaga la rotura. Una fisura puede crecer durante largo tiempo hasta que alcanza un tamaño crítico para el que se produce la rotura catastrófica. La humedad atmosférica es un agente que favorece la propagación de las fisuras, ya que degrada químicamente el vértice de la fisura destruyendo la red vítrea. Los tres factores principales que determinan esa progresiva destrucción mecánica de la red vítrea son la intensidad de la carga aplicada, la concentración de agua ambiental y el tiempo de actuación de la humedad.

Entre las causas ópticas hay que citar el oscurecimiento progresivo, que se manifiesta especialmente en vidrios que contienen óxido de manganeso. Este óxido se encontraba en muchos vidrios medievales como impureza aportada por las materias primas que aportaban los fundentes alcalinos, pero además el Mn_2O_3 se utilizó intencionadamente como colorante para producir el color de las carnaciones rosadas. Los iones Mn^{3+} pueden extraerse del vidrio hacia su superficie donde se fotooxidan a iones Mn^{4+} por efecto de la luz solar. Se acumulan en las capas de corrosión como MnO_2 insoluble que imparte color marrón oscuro. Este fenómeno, que se puede producir en pocos años, es conocido como enmarronamiento.



Micrografía de MEB de la sección transversal de un vidrio de la Cartuja de Miraflores (Burgos), mostrando el avance en profundidad de la corrosión química.

Causas biológicas

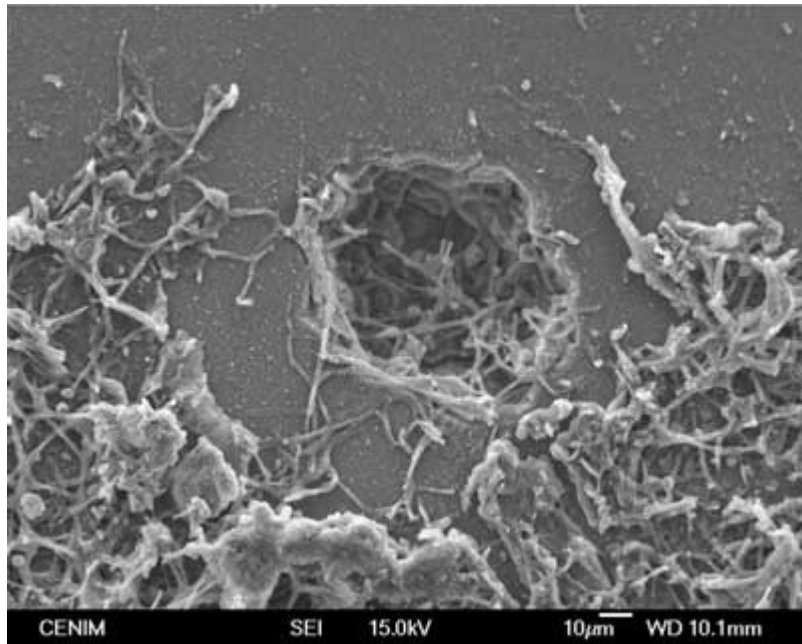
Las costras biogénicas de los vidrios están formadas por organismos y microorganismos cuyos metabolitos intervienen en diversas reacciones con los componentes del vidrio que les sirve de soporte. El biodeterioro de las caras internas es muy diferente del de las caras externas de las vidrieras. En las internas se producen picaduras debidas a las condensaciones donde los microorganismos se desarrollan, y pueden ser de varios

milímetros de diámetro y estar rellenas de sales, hidróxidos, bacterias, polvo, etc. El biodeterioro es especialmente grave cuando se produce en superficies decoradas con capas pictóricas que contienen aglutinantes de tipo orgánico, ya que esa materia orgánica favorece el desarrollo de los microorganismos. En las caras externas son las algas, líquenes y musgos los que combinados con elevadas humedades atacan los vidrios y retienen agua que intensifica el deterioro químico. Por otro lado, los microorganismos también producen un deterioro químico debido a su propio metabolismo: ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y quelatos que dan lugar a un cambio del pH de la superficie del vidrio y a la producción de pigmentos que alteran la estética de la vidriera. Los principales organismos que inciden sobre los vidrios de las vidrieras son: bacterias sulfúreas, bacterias nitrificantes, ferrobacterias, hongos, algas, líquenes y musgos.

Limpieza y restauración

En la restauración de las vidrieras hay que tener en cuenta que las capas atacadas de los vidrios no se pueden recuperar y que, por lo tanto, está limitada a una limpieza e intervención respetuosa. Dichas tareas son multidisciplinarias y deben llevarse a cabo en estrecha colaboración de historiadores de arte, arquitectos, artistas, restauradores y científicos especializados en vidrio. Las operaciones sucesivas son las siguientes: limpieza (eliminación mecánica de la suciedad, reacciones de disolución, de descalcificación, etc.), sellado de grietas y bordes, unión de fragmentos rotos, reengrosado de vidrios adelgazados, fijación y consolidación de grisallas, retoques del dibujo, renovación del emplomado (si es necesario), eliminación de los plomos de rotura y sustitución (si es necesario) de los elementos metálicos de fijación.

Es importante repetir que durante la eliminación de las capas de alteración hay que evitar que se destruya o altere la película protectora de gel de sílice, que es la primera capa adherida a la superficie inalterada del vidrio. La preservación de esta capa protegerá al vidrio de ataques químicos ulteriores. Tras la limpieza mecánica con aire comprimido y cepillos y pinceles suaves, se realiza una limpieza en medio húmedo usando paños impregnados en una mezcla al 50% en volumen de agua y alcohol etílico. En la última década también se ha utilizado limpieza láser con buenos resultados. La disolución de las costras calcáreas se puede facilitar con complejantes químicos del calcio, como el AEDT, fosfatos, tiosulfatos, bicarbonatos, etc., aunque su uso debe limitarse a los casos extremos, pues muchos especialistas cuestionan su uso.



Micrografía de MEB de la superficie de un vidrio de la Cartuja de Miraflores (Burgos), mostrando un cráter y filamentos producidos por biodeterioro.

Procedimientos de protección

Los procedimientos de protección de las vidrieras son aún más cuestionables que los de restauración. La aplicación de recubrimientos o de cualquier tratamiento activo sobre la superficie de los vidrios ha sido muy controvertida. Sin embargo, su uso es recomendable cuando hay grietas cuya propagación es necesario frenar. En este caso se aplican sellantes hidrófugos, siempre que previamente se haya garantizado la ausencia de humedad. En cualquier caso es necesario realizar ensayos con vidrios modelo preparados con la misma composición química que los vidrios originales. Los recubrimientos protectores deben satisfacer las siguientes condiciones: buena adherencia, buena barrera frente al agua y los contaminantes, reversibilidad, neutralidad óptica y estabilidad a la radiación solar, la humedad y los contaminantes. La utilización de materiales poliméricos, sellantes, consolidantes, etc. debe realizarse cuando se hayan realizado los ensayos previos pertinentes a fin de comprobar el cumplimiento de las condiciones anteriormente enumeradas. Los recubrimientos más utilizados son a base de resinas epoxi, polímeros acrílicos, siliconas, capas preparadas por el procedimiento sol-gel (alcóxidos de silicio, o titanio o zirconio), ormocers (materiales híbridos orgánico-inorgánicos derivados de silicatos, silanos, etc.).



Ensayo de laboratorio (CCHS) en una cámara climática para reproducir de modo acelerado la meteorización de una vidriera modelo.

Actualmente el sistema más empleado e inocuo para la protección de las vidrieras consiste en la colocación de un acristalamiento incoloro exterior en el lugar de la vidriera, mientras que ésta se retrae hacia el interior del edificio. De este modo la vidriera queda aislada del ambiente, los fenómenos atmosféricos y la contaminación, con lo que su meteorización prácticamente se detiene. Entre la vidriera y el acristalamiento exterior es necesario dejar una cámara de ventilación de, al menos, unos 15 centímetros para facilitar la ventilación natural que impida las condensaciones.

Además de los controles de temperatura y humedad relativa, es recomendable realizar una evaluación con sensores que puedan detectar la presencia de determinados gases contaminantes, o bien de sensores que alerten de la generación de un ambiente nocivo por riesgo de choque ácido. En este caso son muy útiles los **sensores de acidez ambiental** recientemente desarrollados y patentados en el Instituto de Historia del CSIC. Dichos sensores consisten en una película dopada con un colorante sensible a los cambios de acidez global del ambiente. Su respuesta es óptica y produce un cambio de color que puede evaluarse cualitativamente mediante una escala de color preestablecida, o bien utilizando las correspondientes curvas de calibrado realizadas con los datos de los espectros de absorción visible registrados a distintos valores de acidez ambiental.